

14826/p

42550

DISSERTATION
SUR L'HISTOIRE NATURELLE
ET CHIMIQUE
DE LA COQUE DU LEVANT
(MENISPERMUM COCCULUS).

EXAMEN DE SON PRINCIPE VÉNÉNEUX CONSIDÉRÉ
COMME ALCALI VÉGÉTAL, ET D'UN NOUVEL
ACIDE PARTICULIER A CETTE SEMENCE.

Deuxième Thèse

*Soutenue devant la Faculté des sciences de l'Uni-
versité de France, le 11 décembre 1818,*

PAR P. F. G. BOULLAY,

Pharmacien, docteur ès sciences, chevalier de la Légion d'honneur,
membre des sociétés de médecine de Paris, Bruxelles, etc.; des aca-
démies des sciences, belles-lettres et arts de Rouen et de Caen, etc.

Repetit quod nuper omisit.

Hor., ep., L. j.

PARIS,

L. COLAS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,
RUE DAUPHINE, N° 32.

1818.

Académie de Paris.

Faculté des Sciences.

MM. LACROIX, doyen.

THENARD.

BIOT.

HAUY.

DESFONTAINES.

POISSON.

GAY-LUSSAC.

FRANCŒUR.

GEOFFROY-SAINT-HILAIRE.

Professeurs.

DINET.

BRONGNIART.

MIRBEL.

HACHETTE.

DE BLAINVILLE.

Professeurs-adjoints.



A Monsieur

CHAUSSIER,

*Professeur à la Faculté de médecine de
Paris, Médecin de l'hôpital de la
Maternité, chevalier de la Légion
d'honneur, etc.*

*Comme un témoignage de ma
reconnaissance, de mon respect et de
mon attachement.*

BOULLAY.

Digitized by the Internet Archive
in 2018 with funding from
Wellcome Library

<https://archive.org/details/b30384515>

DISSERTATION
SUR L'HISTOIRE NATURELLE
ET CHIMIQUE
DE LA COQUE DU LEVANT
(MENISPERMUM COCCULUS).

*Examen de son principe vénéneux considéré comme
alkali végétal, et d'un nouvel acide particulier à
cette semence.*

M'ÉTANT occupé en 1812, à la recommandation de M. le professeur Chaussier, de l'analyse des fruits connus vulgairement sous le nom de *Coques du Levant*, j'étais parvenu à en isoler le principe vénéneux sous la forme d'une matière particulière pure et cristallisée, dont je fis connaître alors les principales propriétés. J'avais signalé, dès cette époque, la solubilité de la nouvelle substance dans les acides nitrique et acétique, ainsi que l'action des alcalis sur cette espèce de combinaison, qu'ils détruisent en régénérant la matière cristallisable. Cette solubilité dans les acides se trouvait cependant plus ou moins facile à opérer, suivant le procédé d'extraction que j'avais suivi. Ceci paraît tenir à ce que j'obtenais cette matière, tantôt pure et tantôt dans un état naturel de combinaison très-intime avec un acide végétal. Je ne l'avais pas soupçonné, et c'est sans doute

ce qui m'avait empêché de considérer ce principe amer comme une véritable base salifiable, une espèce d'alcali à radical ternaire; idée heureuse que M. *Stertuërner* a puisée dans l'étude d'une substance analogue qu'il a retirée de l'opium du commerce.

En examinant comparativement la substance nouvellement découverte dans l'opium, j'ai trouvé quelque analogie entre elle et le *principe amer vénéneux* que j'ai le premier recueilli pur et cristallisé, et que j'ai désigné sous le nom de *picrotoxine* (1). Je n'ai remarqué cependant de ressemblance réelle que dans la propriété qui leur est commune, de se combiner avec les acides et de former de véritables sels. Elles présentent aussi des différences essentielles, dans la manière dont elles se comportent comme bases salifiables, ce qui servira à les faire placer comme genres distincts d'une nouvelle classe de corps parmi les produits les plus intéressans du règne végétal.

C'est particulièrement sous le point de vue de ces combinaisons salines et de l'examen que j'ai fait d'un acide particulier auquel le principe amer est uni à l'état de *sursel*, dans la coque du Levant, que ce travail me semble présenter un nouvel intérêt. Cependant, j'ai cru devoir retracer le plus grand nombre de mes premières expériences, dont les résultats ont été modifiés par de nouvelles recherches, sans doute, encore fort incomplètes. En les soumettant au jugement de la faculté, je sollicite vivement son indul-

(1) Du grec *picros*, amer, et *toxicon*, poison.

gence pour un travail que mes occupations et mes devoirs journaliers m'ont empêché de rendre plus digne de son approbation.

Histoire et propriétés physiques.

Avicenne et Sérapion paraissent être les premiers auteurs dont les écrits fassent mention de cette semence (1). L'arbrisseau qui la porte croît naturellement dans le sable, au milieu des rochers, sur les côtes du Malabar, de l'île de Ceylan, et dans d'autres parties des Indes orientales. On le trouve surtout à l'ombre des grands arbres, dont il embrasse le tronc, en s'élevant jusqu'à leurs plus hautes branches. Les Brachmes l'ont nommé *garundo pala*, les Portugais *fruta mattapeire*, et les Hollandais *waterquaad*. Van Rhede l'appelle *natsiatam* (2); Rhumphius, *tuba baccifera*, *cucculi seu coculi indici*, *tuba bidji* (3). Il porte encore les noms de *cocculus officinarum*, *cocci officinales*, etc. C'est le ménisperme lacuneux, *menispermum cocculus* de la dioécie dodécandrie de Linné (4), et de la famille des ménispermoides de Jussieu (5). Il avait été classé

(1) *Sprengel, historia rei herbariæ*. Tom. II, p. 271.

(2) *Hort. Malabaric.*, part. 7, tab. j.

(3) *Herbar. amboinens.* Tom. V, page 35, tab. 28.

(4) *Species plantar.*, page 1468.

(5) *Genera plantarum*, page 285.

successivement parmi les solanum, les tithymales et les clématites.

Les jeunes branches de cet arbrisseau sont couvertes de grandes feuilles alternes, entières, cordiformes, portées sur de longs pétioles courbés et sinués près de leur insertion ; ces feuilles, d'un tissu solide, sont d'un vert foncé, lisses en dessus, jaunâtres et lanugineuses en dessous. Les fleurs blanches, polypétales, sont disposées en panicules latérales sur un long pédoncule sortant des principales branches ; à ces fleurs succèdent des fruits de la grosseur et de la forme des raisins, quelquefois isolés, souvent réunis deux à deux et plus rarement trois à trois sur le même pédoncule. Ils sont d'abord blancs, passent au rouge, et enfin deviennent noirâtres quand ils atteignent une parfaite maturité. Le fruit récent du *natsiatam* est une sorte de noix, recouverte d'une chair molle, ayant une fissure sur le côté : cette noix sert d'enveloppe à une espèce d'amande blanche, bilobée, comme médullaire, d'une odeur nauséuse et désagréable.

Les Indiens détruisent avec la plante entière les cors ou durillons ; à cet effet, ils l'appliquent mélangée avec du gingembre et de la graisse ; ou ils la font brûler pour en recevoir la fumée (1). Ils ont une telle vénération pour les qualités bienfaisantes de la racine de ce végétal, qu'ils l'appellent racine propre

(1) *Hortus. malab.*

à guérir toutes sortes de maux, *radix omnia sanans* (1). Ils ont coutume de la prendre en poudre, à la dose d'environ un demi-gros, contre la diarrhée, l'indigestion, les fièvres malignes et intermittentes. Ils emploient aussi cette poudre comme dessiccative sur les plaies de bon ou mauvais caractère.

Les fruits du *menispermum cocculus*, tels qu'on nous les apporte du levant par la voie du commerce, doivent principalement nous occuper : ils sont noirâtres, du volume d'un gros pois; leur péricarpe ligneux est couvert de rugosités dues au dessèchement de l'espèce de brou qui l'entoure lorsqu'il est nouvellement cueilli. Ce péricarpe drupacé renferme une amande d'une saveur amère très-persistante, blanchâtre, fragile, arrondie, quelquefois oblongue et un peu réniforme, partagée en deux portions ou lobes par une cloison sinueuse, contournée et comme ligneuse.

Les naturels du pays se servent de ces fruits pour prendre le poisson; suivant Rhumphius, ils les choisissent avant leur entière maturité, les broient et les mêlent avec une espèce de crabe et des excréments d'hommes; ils forment du tout des bols de la grosseur d'une cerise. Ces bols jetés dans la mer ou dans les rivières sont dévorés avec avidité par les poissons, auxquels ils causent une sorte de vertige; l'effet en est très-prompt. On voit le poisson se débattre çà et là, nager en tournant à la surface de l'eau, se fatiguer et tomber presque mourant entre les mains des pêcheurs.

(1) *Bergius. Mat. médic.*, page 861.

Les habitans de l'isle de Java emploient avec le même succès, pour le même usage, un mélange de *cocculi indici*, de poivre, d'ail et de vers de terre qu'ils font cuire ensemble.

Pour se procurer les oiseaux de paradis, dans les îles de l'Inde, où ils arrivent en certaines saisons, on empoisonne avec ces semences l'eau de pluie qui séjourne assez souvent dans des cavités à la partie supérieure du tronc des arbres. Ayant bu de cette eau malfaisante, ils ne tardent pas à tomber sur terre dans un état de vertige et d'étourdissement tel, qu'on peut les prendre avec facilité.

A Ceylan et au Malabar, on ne borne pas l'emploi des coques du levant à prendre du poisson et des oiseaux ; elles servent encore pour faire la chasse aux chèvres et aux vaches sauvages ; à cet effet, les habitans les mêlent avec la pulpe des fruits du jacas (*artocarpus*) ; ils exposent le mélange dans des lieux fréquentés par ces quadrupèdes, qui mangent ces appâts, en éprouvent les effets et deviennent, sans pouvoir se défendre, la proie de leurs ennemis.

On connaît plusieurs recettes usitées en Europe pour obtenir, par les mêmes moyens, une pêche très-abondante. *Cardan* cite des pastilles dans lesquelles la coque du levant est associée au cumin, à de la farine, de l'esprit de vin et du fromage. *Thaddeus* les mêle avec les semences de chanvre, de jusquiame, d'aneth, le fromage, le miel, le camphre et la graisse d'agneau. Mais les grands inconvéniens qui en résultent ont provoqué des mesures rigoureuses contre

ceux qui usent de ces moyens ; car, outre la destruction d'une très-grande quantité de poisson , il est bien prouvé que ce dernier deviendrait un poison pour les hommes qui en feraient leur nourriture , surtout s'il n'avait pas été préparé et cuit sur-le-champ (1) : les pêcheurs ont d'ailleurs observé que les poissons pris avec le secours de ces sortes d'appâts se putréfient très-promtement.

Les avis ont été long-temps partagés relativement à l'action vénéneuse, sur l'homme , des semences du *cocculus officinarum*. Rhumphius dit qu'on a vu des gens avaler deux de ces coques sans éprouver d'autre effet que d'être purgés. Mathiole ne les croit pas plus dangereuses que l'opium. Suivant ce médecin, elles sont narcotiques , stupéfiantes et amères comme lui. Le nom d'*éléphantines* qu'on leur a donné, comme étant une nourriture agréable aux éléphants, semblerait appuyer l'opinion qu'elles ne sont pas funestes pour toutes les espèces d'animaux. Au rapport de Lobellius, les Germains et les Belges en auraient fait entrer dans la composition de la bière, à cause de leur amertume ou de leurs propriétés enivrantes.

Cependant, une substance capable d'empoisonner des crocodiles (2), des vaches sauvages et des chèvres, doit être d'une grande activité. Elle mérite sans contredit d'être regardée comme un des plus violens poi-

(1) Bulletin de Pharmacie , tom. 11, pag. 509.

(2) Bergius, mat. médic., 860.

sons du règne végétal; et l'habitude de s'en servir pour détruire la vermine n'est pas même exempte de danger : c'est pourquoi *Codronchi* la regardant comme très-vénéneuse, lui préfère le staphisaigre. *Miller* (1) l'exclut de l'usage de la médecine comme trop dangereuse, et *Rai* (2) rapporte un accident fâcheux arrivé à un maître d'école pour avoir mangé de ces graines qui lui avaient été données pour des cubébes.

ANALYSE.

Dans mon premier travail, j'ai considéré comme parties constituantes des semences du *menispermum cocculus*, débarrassées de leur péricarpe ligneux :

- 1.° Environ moitié du poids de cette espèce d'amande, d'une huile concrète ou *céracée*;
- 2.° Une matière albumineuse ;
- 3.° Une partie colorante jaune;
- 4.° 0,02 - environ d'un principe amer, vénéneux, cristallisable ;
- 5.° 0,05 - de matière fibreuse ;
- 6.° Un acide végétal que je qualifiai d'acide malique ;
- 7.° Du sulfate et du muriate de potasse, une petite quantité de phosphate de chaux, de silice et de fer.

(1) Botaniq. officin.

(2) Hist. des plant.

J'y avais soupçonné la présence du sucre sans être parvenu à l'extraire, surtout à cause du principe amer dont la saveur se communique à tous les produits.

Enfin, j'avais terminé mes observations en faisant remarquer que cette semence vraiment émulsive, ne contenait aucune proportion de gomme, de fécule ou de matière amilacée, quoique l'opinion contraire fût généralement reçue; et que sa base insoluble était purement fibreuse et analogue aux corps ligneux.

Extraction et propriétés de l'huile concrète.

Cinq kilogrammes de fruits bruts ont fourni un kilogramme environ de semences mondées. Cette partie amygdaline des *cocculi indici*, broyée sur une pierre dure et exprimée à plusieurs reprises, enveloppée d'un linge serré entre des plaques chaudes, a laissé couler 600 grammes d'une huile épaisse ayant à peu près la consistance et la couleur du suif. Elle était plus grenue et moins dure que le beurre de cacao. Son odeur approchait de celle des cantharides, sa saveur était amère.

Cette espèce d'huile *céracée*, filtrée dans une étuve à travers un papier joseph, est devenue plus blanche sans perdre entièrement son amertume; lavée ensuite dans l'eau bouillante et séparée, elle avait l'odeur et la saveur douce d'une graisse récente; elle était également douce au toucher et fusible entre les doigts, ce qui la distingue de la cire.

Elle se fond à 40 degrés environ ; sa pesanteur spécifique est de 0,900.

L'huile concrète se dissout dans 25 parties d'alcool bouillant. L'addition d'un dixième de picrotoxine en augmente beaucoup la solubilité dans l'alcool absolu, et même la détermine dans l'alcool à 20 degrés. Une solution hydro-alcoolique de cette espèce s'est prise en masse par le refroidissement et ressemblait à du savon. De l'eau dans laquelle j'avais fait bouillir un mélange d'huile épaisse et de picrotoxine, était restée trouble et blanche comme du lait au bout de dix jours. Ces phénomènes me semblent un caractère de l'alcalinité de la picrotoxine.

200 grammes de l'huile concrète, ayant été mis à la presse, entre des feuilles de papier joseph, et entourés d'un mélange de glace et de sel marin, la pression a été graduée avec beaucoup de ménagement, et continuée plusieurs heures. Pendant la durée de cette opération, il s'est écoulé une petite quantité d'une huile fluide de couleur citrine. La matière pressée était devenue lisse, consistante et très-cassante; elle avait alors le plus grand rapport avec le beurre de cacao. Le papier qui avait servi d'enveloppe était gras et semblable à du papier huilé. Une partie ayant été plongée dans de l'eau bouillante, on a vu monter, à la surface du liquide, des gouttes d'huile qui sont restées fluides après le refroidissement. L'autre portion du *papier gras*, mise à bouillir avec de l'alcool à 38 degrés, et la liqueur alcoolique ayant été chauffée dans une capsule jusqu'à ce que tout l'alcool se

soit dissipé, on a trouvé pour résidu une huile liquide analogue à la précédente. Ainsi, l'espèce de graisse végétale retirée des semences de coques du levant par la pression, et telle que je l'ai décrite dans mon premier travail, se trouve composée de deux espèces distinctes d'huiles : l'une à l'état solide comme le suif ; l'autre à l'état fluide, ayant les caractères généraux des huiles fixes. Le procédé de M. Bracnot m'a paru le plus propre à les isoler. La réunion de ces deux espèces d'huiles forme un composé très-analogue à la graisse des animaux.

Dix grammes de potasse à l'alcool dissous dans 100 grammes d'eau distillée ont suffi pour saponifier 35 grammes d'huile concrète. Ce savon ayant été décomposé par l'acide tartarique, le corps gras qui s'est séparé, lavé avec le plus grand soin dans l'eau bouillante, était devenu moins fusible, plus consistant, plus soluble dans l'esprit de vin, plus semblable à de la cire blanche ; il rougissait bien la teinture de tournesol, et ressemblait parfaitement à ce que M. Chevreul a désigné sous le nom d'*acide margarique*. Il est probable qu'il se forme également de l'acide oléique dans cette saponification ; mais je ne l'ai pas vérifié.

La même opération faite avec la soude a donné un résultat analogue. Le savon de soude était très-ferme et moins soluble. Ecrasé, il ressemblait à du talc. Il restait isolé de l'eau surabondante, tandis que celui de potasse formait un tout homogène moins consistant. Sa solution dans l'eau bouillante était d'une transparence parfaite.

Action de l'eau.

Un kilogramme de semences mondées de *menispermum cocculus* a été mis en macération dans cinq kilogrammes d'eau froide, pendant l'espace de vingt-quatre heures. Une portion de cette infusion, filtrée, d'une couleur brune, d'une odeur analogue au cacao, d'une saveur amère, a été soumise à l'action de quelques réactifs :

1.^o Elle a fortement rougi la teinture de tournesol;

2.^o La potasse, la soude et l'ammoniaque caustiques ont augmenté l'intensité de sa couleur sans déterminer de précipitation sensible. L'eau de chaux a produit à peu près le même effet;

3.^o Un peu de magnésie pure ajoutée à cette infusion s'est précipitée en se colorant; et la liqueur surnageante a acquis la propriété de faire virer au bleu un papier de tournesol rougi par un acide, ainsi que cela arrive quand on traite une solution d'opium par la magnésie, pour extraire la morphine;

4.^o Les sous-carbonates alcalins, et surtout les carbonates saturés, ont déterminé un léger précipité blanc, très-lent à se réunir au fond du verre;

5.^o La teinture aqueuse de noix de galles, les acides sulfurique, nitrique et le chlore, ont formé des dépôts floconneux, abondants, entièrement solubles dans l'acide acétique;

6.^o Le sulfate de fer rouge a formé un précipité gris verdâtre ;

7.^o Le nitrate d'argent un précipité abondant, en grande partie soluble dans l'acide nitrique ;

8.^o Le nitrate de baryte et la solution de baryte, un dépôt considérable qui disparaissait en ajoutant de l'eau dans la liqueur ;

9.^o L'acétate et le nitrate de plomb, un coagulum très-abondant, soluble presque en totalité dans l'acide acétique ;

10.^o Les prussiates de potasse et de chaux, la dissolution d'émétique et de colle forte, n'ont manifesté aucun effet sensible.

Une petite quantité de l'*infusum* aqueux évaporée lentement s'est prise par le refroidissement en une masse comme gélatineuse, très-acide, d'une odeur de mélasse ; l'acide sulfurique n'en dégageait pas d'acide acétique ; la potasse caustique y développait une forte odeur d'ammoniaque.

Sachant que la semence en question ne contenait pas de principes volatils, j'ai soumis la quantité déjà traitée par l'eau froide à l'action de l'eau bouillante, à vaisseaux ouverts, afin de lui enlever tout ce qu'elle pouvait contenir de soluble dans ce menstrue.

Pendant l'ébullition, il s'est formé une espèce d'écume composée d'huile et d'albumine coagulée. La liqueur passée bouillante au travers d'un linge, a déposé en refroidissant une grande quantité de matière agglomérée, d'une saveur extrêmement amère, que j'ai mise à part pour l'examiner.

Les semences épuisées par l'eau étaient ramollies sans avoir augmenté de volume; elles avaient cette odeur de cacao dont j'ai déjà parlé.

Examen de l'acide du menispermum cocculus.

M'étant assuré que l'acide ne se volatilisait pas à la température de l'eau bouillante, je l'ai extrait de la manière suivante :

A l'infusion faite à froid dont j'ai parlé plus haut, mêlée avec la décoction filtrée, j'ai ajouté du sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'elle ait cessé d'être précipitée. Le dépôt grisâtre qui s'est formé a été délayé dans l'eau et sursaturé de gaz hydro-sulfurique.

La liqueur filtrée et chauffée, pour chasser l'hydrogène sulfuré qu'elle pouvait contenir, avait une saveur sensiblement acide et encore amère (1). Concentrée, elle s'est foncée en couleur sans prendre de consistance et sans devenir visqueuse; elle paraît tendre plutôt à se prendre en masse et même à cristalliser; je ne suis pas parvenu cependant à obtenir l'acide en cristaux bien déterminés.

Cet acide, purifié par des dissolutions réitérées dans l'eau, et ensuite dans l'alcool, avait perdu presque toute amertume : il m'a présenté pour principaux caractères :

(1) Cet amertume est étrangère à l'acide.

- 1.° De ne pas troubler l'eau de chaux ;
- 2.° De former avec la baryte un sel peu soluble ;
- 3.° De précipiter le nitrate de mercure en gris ;
- 4.° Le nitrate d'argent en jaune foncé ;
- 5.° Le muriate d'étain en jaune ;
- 6.° Le muriate d'or en rouge brun ;
- 7.° Il n'agit pas sur la dissolution du proto-sulfate de fer ; mais il détermine sur-le-champ, dans celle du deuto-sulfate, un précipité vert très-foncé et très-considérable ;
- 8.° Cet acide forme un précipité très-abondant dans la solution de sulfate de magnésie ;
- 9.° Enfin une portion de cet acide traitée par l'acide nitrique n'a pu être convertie en acide oxalique.

La petite quantité d'acide qu'il m'a été possible de me procurer, même en opérant sur une assez grande masse de ces semences, ne m'a pas permis de pousser plus loin l'examen de ses propriétés. J'aurais désiré, par exemple, le combiner directement avec différentes bases pour en former des sels, les caractériser et déterminer l'ordre d'affinité qu'il exerce sur chacune de ces bases. Ce sera l'objet d'un travail ultérieur.

Cependant, l'ensemble des propriétés que je viens de rapporter n'appartient, ce me semble, à aucun autre acide connu, et l'action de celui-ci sur la dissolution de sulfate de fer et sur celle du sulfate de magnésie, doit suffire pour le faire distinguer. S'il produit à la vérité plusieurs effets analogues à l'acide malique,

on voit qu'il en diffère sous des rapports essentiels. Son affinité pour plusieurs bases telles que la baryte et la magnésie qu'il enlève à des acides forts, annonce une énergie d'action qui me paraît remarquable. Je me crois fondé, en conséquence, à le considérer comme un acide végétal nouveau, que je désignerai provisoirement sous le nom d'*acide ménispermique*, de la substance qui me l'a fourni, et parce qu'il me paraît probable qu'on le retrouvera dans les autres espèces de ménispermes.

On peut aussi obtenir l'*acide ménispermique* en traitant une forte infusion ou une décoction de coques du Levant par le nitrate de baryte. Il se forme un précipité abondant de ménispermate de baryte qu'on réunit sur un filtre. On le dépouille, en le lavant par de l'alcool, d'une matière extractive qui le colore. Il faut éviter de le laver avec de l'eau, parce qu'il pourrait se dissoudre au moins en partie. On traite le dépôt desséché par son poids d'acide sulfurique mêlé de moitié d'eau. Le ménispermate se trouve transformé en sulfate de baryte, auquel on peut enlever l'acide végétal à l'aide de l'eau ou de l'alcool.

Le ménispermate de baryte se dissout dans quatre cent cinquante parties d'eau bouillante. Une partie se sépare par le refroidissement sous forme pulvérulente.

On voit que la magnésie ne peut pas servir à extraire l'acide ménispermique; parce que le ménispermate de magnésie ne serait pas décomposé par l'acide sulfurique, dans lequel il ne se dissout pas.

Extraction du principe amer.

La liqueur précipitée par l'acétate de plomb, dépourvue de toute trace de ce métal par l'acide hydro-sulfurique, évaporée doucement en consistance de sirop, s'est prise en une masse transparente, d'un jaune rougeâtre, d'une saveur très-amère, répandant l'odeur de l'acide acétique altérée par celle de la mélasse.

Cette espèce d'extrait s'est dissout dans l'alcool à quarante degrés bouillant, à l'exception d'une portion de matière albumineuse, intimement combinée dans l'extrait aqueux, qui s'est coagulée. La dissolution alcoolique, d'un beau jaune, a été évaporée à siccité; redissoute dans de nouvel alcool, débarrassée par ce moyen d'une autre quantité de substance coagulable, elle a été réduite en consistance de sirop. Son amertume était très-augmentée, et elle avait conservé sa belle couleur jaune.

A une portion de cet extrait alcoolique, j'ai ajouté du carbonate de potasse qui a fait précipiter sur-le-champ de petits cristaux d'une horrible amertume. Le reste de l'extrait alcoolique abandonné à lui même, s'est pris au bout de plusieurs jours en une masse confuse de cristaux, dont les intervalles étaient remplis par un liquide coloré en jaune rougeâtre, visqueux, d'une odeur forte de sucre brut, dont je les ai débarrassés en les lavant avec un peu d'eau tiède. C'est dans cette espèce d'eau mère que

se trouve la partie colorante jaune et dans laquelle j'ai soupçonné l'existence du corps sucré.

Les cristaux formés spontanément avaient moins d'amertume que ceux qui avaient été précipités par le carbonate de potasse. (Ces derniers étaient de la picrotoxine pure.) Ils se dissolvaient plus facilement dans l'eau. Il me fut facile de voir qu'ils étaient une combinaison du principe amer avec l'acide acétique, formée par double affinité, au moment où j'avais ajouté de l'acétate de plomb pour précipiter l'acide *ménispermique*.

La décomposition de cet acétate par la potasse sous-carbonatée, offre un excellent moyen d'obtenir le principe amer. Il suffit ensuite de le laver et de le dissoudre à chaud, dans une eau légèrement alcoolisée, pour l'obtenir pur et cristallisé.

J'ai désigné, sous le nom de *matière agglomérée*, le dépôt qui s'est formé pendant le refroidissement des décoctions. Cette matière s'est dissoute dans l'alcool, à l'exception de beaucoup d'albumine dont elle était composée. Elle a fourni une assez grande quantité de principe amer, mais associé à de la matière huileuse qui rendait sa purification difficile. On a vu que l'une de ces deux substances favorise beaucoup la solubilité de l'autre.

Le principe amer que j'ai obtenu par cette méthode m'a paru moins soluble dans différens agens ; il est probable qu'il était uni avec l'acide *ménispermique* à l'état salin.

Après des essais multipliés pour trouver un pro-

cédé avantageux pour l'extraction de la picrotoxine, celui auquel je me suis arrêté, et que je crois devoir proposer toutes les fois qu'on ne voudra pas en même temps recueillir l'acide *ménispermique*, consiste à faire bouillir fortement dans l'eau les semences mondées, avant ou après en avoir retiré l'huile, et à en faire l'extrait, amené lentement à la consistance d'un sirop épais. On triturera ensuite la masse extractive avec un vingtième de son poids de baryte ou de magnésie pure, et après vingt-quatre heures de contact avec l'une de ces bases, on épuisera le mélange à chaud par de l'alcool absolu. La liqueur alcoolique sera évaporée à siccité, et le produit redissous dans de nouvel alcool. S'il en est besoin, on fera bouillir cette liqueur avec du charbon animal pour la décolorer, et en la réduisant de nouveau à un très-petit volume, on obtiendra, par le refroidissement, la plus grande partie du principe amer cristallisé, quelquefois très-pur, quelquefois encore un peu coloré. Dans ce dernier cas, il faudra le redissoudre dans de l'alcool très-faible, ainsi que je l'ai déjà fait pour celui que j'avais extrait par d'autres moyens.

Le principe amer du *menispermum cocculus*, lorsqu'il est pur, est d'une blancheur parfaite, brillant, demi-transparent, cristallisé en aiguilles, qu'on reconnaît très-bien à la loupe pour de véritables prismes quadrangulaires.

Il est sans odeur; son amertume est insupportable.

Cent parties d'eau bouillante dissolvent quatre par-

ties de cette substance ; les trois quarts à peu près se séparent sous forme de cristaux réguliers, lorsque la liqueur a été refroidie très-lentement.

La solution aqueuse du principe amer cristallisé restitue la couleur bleue au papier de tournesol, surtout lorsqu'il a été rougi par l'acide acétique.

L'alcool, à 0,810 de pesanteur spécifique, en dissout le tiers de son poids à chaud. Un peu d'eau précipite la dissolution alcoolique ; une plus grande quantité fait disparaître le précipité ; l'alcool qui a été saturé à chaud se prend par le refroidissement en une masse composée de filets soyeux, opaques, susceptibles de se conserver dans cet état, et que, par analogie avec les hydrates, on pourrait peut-être qualifier du nom d'alcoholates.

L'éther sulfurique d'une pesanteur spécifique de 0,700 ne dissout que 0,04 de cette matière ; lorsqu'il est moins rectifié, il s'en charge en plus grande quantité.

L'huile d'olives et l'huile d'amandes douces ne dissolvent pas, même à chaud, la matière cristalline. Cette propriété me surprend d'autant plus que le principe amer favorise la solubilité de l'huile concrète à la manière des alcalis, ainsi que j'ai eu occasion de le dire. L'essence de térébenthine s'en charge en très-petite quantité, à l'aide d'une forte ébullition.

La potasse et la soude pures, en dissolution dans dix parties d'eau, dissolvent très-bien le principe amer ; l'ammoniaque produit le même effet. C'est pour cette raison que les alcalis caustiques ne le

précipitent pas de sa dissolution dans un acide , quand on les ajoute en excès.

La picrotoxine délayée dans l'eau et exposée à l'action d'un courant de chlore, n'a pas été dissoute : sa blancheur a été augmentée. Laissée en contact avec le chlore liquide, cet agent n'a pas perdu de son odeur , et la matière amère n'a pas éprouvé d'altération.

Le principe amer alcalin a été trituré avec son poids d'iode. La matière est devenue d'abord jaune et ensuite brune. C'est l'effet que cet agent produit sur la plupart des corps organisés.

La picrotoxine mise sur les charbons ardents brûle en se boursoufflant sans se fondre ni s'enflammer, et en répandant une fumée blanche d'une odeur de résine.

Quand on distille les cristaux amers, on obtient de l'eau acidulée, de l'huile *pyrogénée* d'un beau jaune, très-piquante et très-acide, de l'acide carbonique et du gaz hydrogène percarbure. Il reste un charbon volumineux et très-léger. Un papier rougi, placé dans le récipient, n'avait pas changé de couleur, et de la potasse caustique ajoutée aux produits n'a pas dégagé d'ammoniaque. Ceci me porte à croire que le principe vénéneux ne contient pas d'azote. Je crois même en avoir acquis la certitude par une autre expérience.

ACTION DES ACIDES

Sur le principe vénéneux cristallisé.

Acide sulfurique. — Cet acide concentré dissout vivement la picrotoxine en prenant une couleur d'un beau jaune. A chaud, il la charbonne et la détruit.

L'acide sulfurique étendu de trois parties d'eau dissout à froid une certaine quantité de cette base, d'où les alcalis carbonatés la précipitent sous forme d'une poudre grenue et comme cristalline. A l'aide de l'ébullition, cet acide affaibli en a dissous environ le dixième de son poids. La liqueur a cristallisé par le refroidissement. L'eau mère était très-acide et très-amère.

Le sulfate lavé s'est dissous dans 120 parties d'eau bouillante. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était formé des groupes isolés, composés de filamens soyeux disposés en faisceaux de la plus grande beauté. Ce sel desséché est d'un blanc mat, comme l'alun de plume; il est également élastique sous la dent. La liqueur qui le surnageait, quoiqu'amère, ne contenait guère que 0,002 de son poids de picrotoxine sulfatée. Le nitrate de baryte y démontrait la présence de l'acide sulfurique.

Acide nitrique. — L'acide nitrique concentré à 1,380 de pesanteur spécifique, dissout la picro-

toxine à froid, sans dégagement de gaz nitreux. La solution nitrique est d'un jaune verdâtre.

Le même acide, affaibli par deux parties d'eau distillée, dissout à chaud le quart de son poids du nouvel alcali. Cette dissolution mise à refroidir, lorsqu'elle a été réduite à moitié de son volume par l'évaporation, est devenue visqueuse et s'est prise par le refroidissement en une masse transparente, assez semblable à une solution de gomme arabique.

Dans cet état, le nitrate de picrotoxine est acide et excessivement amer; il se dissout dans l'eau sans la troubler. Les alcalis carbonatés et les terres solubles en séparent la base sous forme d'une poudre d'un beau blanc mat.

En poussant plus loin la dessiccation de cette picrotoxine nitratée sans excéder une température de 60 degrés, la masse se boursouffle, prend de l'opacité, et devient enfin parfaitement blanche et légère comme de l'alun calciné. Si on la tient dans cet état à une chaleur inférieure à celle de l'eau bouillante, en y ajoutant à diverses reprises une petite quantité d'eau, tout l'excès d'acide s'exhale et l'amertume seule persiste. En délayant alors la matière dans l'eau pure, on détruit entièrement la combinaison nitrique, et la picrotoxine se précipite sous forme de petites paillettes du plus beau blanc. L'action de l'acide nitrique semblait en avoir augmenté l'amertume et la solubilité. Lorsqu'elle a été lavée avec soin, elle ne retient cependant aucune pro-

portion d'acide nitrique. Elle brûle sur un charbon allumé, en répandant une fumée abondante, d'une odeur de résine et aromatique.

Acide muriatique. — L'acide muriatique concentré à 1,145, a peu d'action sur la picrotoxine. Il la dissout à l'aide de la chaleur, sans se saturer entièrement. 5 grammes de cet acide, étendus de 3 parties d'eau, ont dissous à l'aide d'une forte ébullition environ un gramme de cette base amère. La liqueur refroidie lentement s'est prise en une masse cristalline grisâtre composée de cristaux, d'une forme indéterminée et disposés d'une manière confuse.

L'eau mère qui s'est séparée en faisant égoutter le sel, était très-acide et amère ; le carbonate de potasse y occasionnait un précipité blanc cristallin.

Le muriate de picrotoxine bien lavé est presque sans saveur ; il résiste sous la dent et présente une sorte d'élasticité. Il exige 400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre et il se dépose presque en entier par le refroidissement. Un excès d'acide augmenté beaucoup sa solubilité.

Acide phosphorique. — L'acide phosphorique délayé dans deux parties d'eau, dissout à froid très-peu de picrotoxine ; à chaud, il agit à peu près comme l'acide sulfurique, et la liqueur cristallise d'une manière analogue, mais en cristaux plus déliés.

Ce phosphate bien lavé, rougit la teinture de tournesol. Il se dissout dans cinquante parties d'eau bouillante, et cristallise presque en masse par le refroidissement. Il reste avec excès d'acide. Son amertume est supportable, sa forme est aiguillée; je n'ai pu la déterminer.

L'eau mère contenait un peu de sur-phosphate, duquel j'ai précipité le principe amer par le carbonate d'ammoniaque neutre.

Acide carbonique. — L'acide carbonique ne dissout pas la picrotoxine.

Une portion de cette matière délayée dans l'eau et exposée à un courant de gaz acide carbonique n'a pas été dissoute. Une portion d'acide avait cependant été absorbée; car la picrotoxine ainsi carbonatée se dissolvait dans les acides plus facilement et avec effervescence.

Le carbonate paraît donc exister, mais il n'est pas soluble dans un excès d'acide carbonique.

Acide acétique. — L'acide acétique, surtout lorsqu'il porte au moins cinq degrés à l'échelle de Beaumé, dissout facilement la picrotoxine, et on parvient même à l'en saturer presque complètement à l'aide de l'ébullition. Par le refroidissement, cette dissolution acétatée cristallise bien sous forme d'aiguilles prismatiques.

L'eau mère et les cristaux retenaient l'odeur de l'acide acétique.

Cet acétate acide de picrotoxine lavé, se dissout à chaud dans cinquante parties d'eau distillée, et se prend par le refroidissement en une masse de cristaux du plus beau blanc, légers, sans odeur d'acide libre, et d'une saveur beaucoup moins amère que la base végétale pure. L'acétate ainsi purifié exige près de cent parties d'eau pour se dissoudre.

Ce sel de picrotoxine est décomposé par l'acide nitrique qui en dégage à froid l'acide acétique. L'acide sulfurique délayé n'a pas d'action marquée sur cette combinaison.

Quoique l'acide acétique soit un très-bon dissolvant du principe vénéneux, l'action de cet acide est cependant moins forte sur cette base que sur la morphine. J'ai pris cette dernière comme objet de comparaison, et j'ai remarqué qu'il la dissout plus facilement et en plus grande proportion à froid; mais l'acétate de morphine ne cristallise pas; sa solution amenée à siccité n'affecte aucune forme symétrique et ressemble à une espèce de gomme, à peu près comme le nitrate de picrotoxine; tandis que la picrotoxine acétatée donne naissance à un sel peu soluble et bien cristallisé. D'un autre côté, le nitrate de morphine cristallise très-bien et diffère ainsi du nitrate de picrotoxine.

Acide tartarique. — Cinq grammes d'acide tartarique cristallisé très-pur, dissous dans vingt grammes d'eau distillée, n'ont pas agi sensiblement à froid sur le principe amer cristallisé. A chaud, cet

acide en a dissous environ six décigrammes. La liqueur a presque entièrement cristallisé en vingt-quatre heures sous forme d'aiguilles triangulaires.

L'eau mère décantée, très-acide, avait aussi une amertume très-prononcée.

Le tartrate bien lavé était aussi très-amer. Il s'est dissous dans vingt parties d'eau bouillante. Il a exigé cent soixante parties d'eau froide. Cette dissolution, quoique très-étendue, est précipitée par l'eau de chaux.

Acide oxalique. — Après l'acide acétique, c'est l'acide oxalique qui m'a paru agir le mieux, comme saturant le principe vénéneux de la coque du levant. Cinq grammes de cet acide dissous dans vingt-cinq grammes d'eau pure, ont absorbé près d'un gramme de picrotoxine. La dissolution s'est opérée beaucoup plus aisément que par l'acide tartareux, quoiqu'elle ait exigé comme celui-ci l'action de la chaleur.

Par le refroidissement, la masse s'est prise presque entièrement en une masse cristalline formée de lames triangulaires à pointes aiguës, d'une saveur médiocrement amère, qu'on pourrait comparer à celle du quinquina jaune. L'eau mère était un peu acide.

Ce sel lavé avec soin s'est dissous dans dix parties d'eau bouillante. C'est le plus soluble des sels que je sois parvenu à former.

Analyse d'un sel de picrotoxine.

Voulant connaître dans quelle proportion la nouvelle base alcaline s'unissait aux acides, et ne pouvant opérer, sans beaucoup de difficultés, sur toutes les combinaisons que j'avais formées, j'ai choisi le sulfate, de préférence, et je l'ai décomposé par le nitrate de baryte.

En conséquence, à dix grains de sulfate de picrotoxine, desséchés avec le plus grand soin, autant qu'il a été possible de le faire, sans en opérer la carbonisation, dissous dans suffisante quantité d'eau distillée chaude, j'ai ajouté du nitrate de baryte en excès; il s'est formé de suite un précipité pesant, du plus beau blanc, qui, recueilli sur un filtre bien lavé par de l'alcool bouillant et desséché, pesait trois grains. Ce précipité a été reconnu pour du sulfate de baryte parfaitement pur.

D'après les analyses les plus estimées, le sulfate de baryte contient 33 pour cent d'acide sulfurique.

Donc, 10 grains de sulfate sec de picrotoxine contiennent, acide.	0, 99.
base.	<u>9, 01.</u>
Donc, cent parties de ce sel sont com-	<u>10, 00.</u>
posées, d'acide sulfurique.	9, 99.
picrotoxine.	<u>90, 01.</u>
	100, 00.

On voit que la proportion de la base est très-con-

sidérable, et que l'acide n'entre dans la combinaison que pour un dixième environ.

Action sur l'économie animale.

Dix grains de picrotoxine incorporés dans de la mie de pain, ont été avalés par un jeune chien de moyenne force. Au bout de vingt-cinq minutes, il s'est manifesté des convulsions, ensuite un tournoiement qui a duré l'espace d'un quart d'heure. L'animal est tombé sur le côté, a éprouvé de violens mouvemens convulsifs; et la mort a eu lieu au bout de quarante-cinq minutes de la durée de l'expérience.

A l'ouverture, l'estomac rempli d'alimens, offrait dans une surface d'un pouce environ, au pourtour de l'orifice œsophagien, une inflammation très-prononcée. La membrane de l'estomac était rouge, sans aucun ramollissement.

Une même dose d'acétate de picrotoxine cristallisé et bien desséché, donnée de la même manière à un chien à peu près d'égale force, lui a occasionné quelque malaise et du tremblement. Au bout de trois heures, il ne paraissait rien éprouver de pénible.

Je n'ai pas essayé l'effet des autres sels sur l'économie animale; mais je pense que leur action doit être relative à leur solubilité et surtout à leur amertume. Sous ces deux rapports le nitrate doit être plus actif que le poison végétal lui-même, et le muriate devrait avoir le moins d'action. D'un autre côté, les acides forts, à l'exception de l'acide nitrique, ont

si peu d'action à froid sur la base vénéneuse lorsqu'ils sont étendus d'eau, qu'ils ne pourraient offrir aucunes ressources comme contrepoisons.

Les expériences très-importantes publiées par M. le docteur Orfila dans sa Toxicologie générale (1) sur la coque du levant, et celles qu'il a faites avec de la picrotoxine que je lui avais procurée, prouvent bien l'activité de ce poison végétal; mais il me semble résulter, de celle que j'ai répétée, un effet irritant local, que M. Orfila n'aurait pas observé. C'est un fait que je sou mets à ce savant médecin, et qu'il lui sera facile de vérifier.

Recherche de la matière sucrée.

Lorsque je me suis occupé de l'extraction de la picrotoxine, j'ai parlé d'une espèce d'eau mère qui recèle la partie colorante jaune et dans laquelle j'avais soupçonné la présence du corps sucré. J'ai fait quelques expériences pour m'assurer jusqu'à quel point cette opinion pouvait être fondée.

1° J'ai décoloré cette espèce de sirop en le faisant chauffer avec du charbon animal, sans qu'il ait perdu son amertume. Placé ensuite pendant huit jours dans une étuve entretenue à une température variable de cinquante à soixante degrés, la liqueur s'est épaissie et est devenue très-visqueuse sans aucune apparence de *Candi*.

(1) Tom. II, part. 2, page 22 et suiv.

2° Une portion de ce sirop a été chauffée dans un petit matras avec huit parties d'acide nitrique, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. La liqueur était jaunâtre et transparente. Elle a produit dans l'eau de chaux un précipité blanc très-abondant; et il s'est formé dans cette liqueur refroidie, de longs prismes quadrilatères d'acide oxalique;

3° Le reste de la matière sirupeuse a été délayé dans cinq parties d'eau : on y a ajouté un peu de levure, et on a placé le mélange à l'étuve pendant plusieurs jours. Il s'est manifesté un mouvement de fermentation; la liqueur s'est troublée et s'est recouverte d'écume. Cependant, par la distillation, on n'en a pas sensiblement retiré d'alcool.

CONCLUSION.

On voit par le détail des expériences qui font le sujet de cette dissertation :

1° Que le principe vénéneux de la coque du Levant est non-seulement une substance nouvelle, un poison végétal très-dangereux à l'état pur et cristallisé, mais encore une véritable base salifiable, susceptible de faire fonction d'alcali par rapport aux acides, de donner naissance à des sels bien caractérisés, de forme et de solubilité variées.

2° Que les acides végétaux paraissent être les meilleurs dissolvans de ce poison et les plus propres à neutraliser sa qualité vénéneuse; mais cependant, soit à cause de la manière dont il agit sur la mem-

brane de l'estomac, soit parce que ce n'est qu'à l'aide de la chaleur que la plupart des acides dissolvent bien le nouvel alcali, il me semble qu'on doit plutôt diriger l'attention du médecin vers les moyens adoucissans les plus propres à diminuer et à calmer l'inflammation qu'il occasionne;

3° Que les fruits du *menispermum cocculus* contiennent un acide végétal qui diffère par des propriétés caractéristiques de tous les acides connus;

4° Que ce fruit contient deux espèces d'huiles fixes, qui se distinguent par des propriétés, et surtout par une consistance très-différentes.

5° Enfin, que la semence en question me paraît contenir une certaine quantité de matière sucrée.

